

OBSERVAÇÃO DE BARREIRAS DE POTENCIAL EM TERMISTORES DO TIPO PTC À BASE DE TITANATO DE BÁRIO E ESTRÔNCIO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ELETROSTÁTICA

J. P. Manfredini¹, P. I. Paulin Filho¹, S. M. Gheno¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luiz, Km 235, C.P. 676, São Carlos, SP 13565-905
jonasmanfredini@hotmail.com

RESUMO

Uma composição de termistor do tipo PTC baseada em titanato de bário com substituição isovalente de parte do bário por estrôncio foi investigada utilizando como aditivos lantânio e manganês. A temperatura de transição, típica destes materiais, foi deslocada para baixo da temperatura ambiente pela presença do estrôncio, sendo este comportamento detectado através de ensaios de resistividade em corrente contínua e espectroscopia de impedância. A observação das barreiras de potencial nos contornos de grão foi possível através da técnica de microscopia de força eletrostática (EFM). Os resultados também mostraram a presença de cargas espaciais em regiões no interior dos grãos, sendo estas regiões, possivelmente, contornos de subgrãos.

Palavras-chave: titanato de bário e estrôncio, AFM, EFM, efeito PTC.

INTRODUÇÃO

O BaTiO₃ se tornou conhecido pela sua ampla utilização em capacitores e transdutores dielétricos graças às suas propriedades ferroelétricas. Porém, quando dopado com íons de valência mais alta este material pode tornar-se um semicondutor tipo-n⁽¹⁾. A adição de certas quantidades de terras raras, mais comumente de La³⁺, ao BaTiO₃ na posição do Ba²⁺, é capaz de produzir semicondutividade tipo-n neste material⁽¹⁻³⁾. Além disso, com a adição destes dopantes, o BaTiO₃ apresenta um grande incremento na resistividade na temperatura de transição da estrutura tetragonal para cúbica, em torno de 125°C,

alcançando valores acima de $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ – o efeito PTC (“*Positive Temperature Coefficient*”)⁽⁴⁾.

O efeito PTC surge em temperaturas em torno da Temperatura de Curie (T_c) em BaTiO_3 semicondutor e caracteriza-se por uma anomalia de resistividade no material, na qual os valores desta chegam a ter um aumento repentino na faixa de 6 a 7 ordens de grandeza. Esta anomalia é fortemente correlacionada com as propriedades ferroelétricas do material^(1,5).

Vários modelos foram desenvolvidos para tentar explicar o surgimento do efeito PTC. A maioria destes modelos assume que a região do contorno de grão possui propriedades especiais que a difere do interior do grão. Portanto, o efeito PTC é propriedade apenas de cerâmicas policristalinas, não sendo observado quando um campo elétrico é aplicado em um único grão ou em um monocristal⁽⁵⁻⁷⁾. O modelo de Heywang⁽¹⁾ é geralmente o mais aceito na literatura, com algumas modificações posteriores, feitas por Jonker⁽⁸⁾. Este modelo considera que, devido ao surgimento de barreiras de potencial nas regiões de contorno de grão, estas apresentam propriedades elétricas diferentes das do interior do grão⁽⁵⁾.

Alguns metais de transição como manganês, ferro e vanádio podem proporcionar um aumento no efeito PTC quando adicionados em pequenas proporções. Ding⁽⁹⁾ observou que pequenos percentuais de Mn adicionados a uma composição de BaTiO_3 dopado com Y^{3+} , promovem um incremento no efeito PTC. O Mn age como acceptor e exige que a concentração de dopantes doadores também seja aumentada para compensar sua adição.

A adição de cátions divalentes como Sr^{2+} , Ca^{2+} e Pb^{2+} na posição do Ba^{2+} na estrutura perovskita do titanato de bário é capaz de alterar significativamente a T_c do material e, conseqüentemente, a temperatura de transição, na qual surge o efeito PTC propriamente dito. Adições de Pb^{2+} fazem com que T_c seja deslocada para valores mais altos e adições de Sr^{2+} e Ca^{2+} deslocam a T_c para valores menores, sendo que o Sr^{2+} apresenta um efeito mais pronunciado⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Neste trabalho, características estruturais e elétricas de um termistor do tipo PTC de composição $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ foram investigadas. Imagens da superfície de uma amostra foram feitas através das técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de força eletrostática (EFM).

MATERIAIS E MÉTODOS

A obtenção de composições termistoras de titanato de bário e estrôncio, material base deste trabalho, se deu a partir do processamento, através de processo cerâmico convencional, de composições baseadas em BaTiO₃ TICON HPB, da TAM Ceramics, com adições de SrCO₃ da Vetec e TiO₂ da Riedel-de Haën. O lantânio, dopante responsável pela produção de semicondutividade no material, foi adicionado na forma de nitrato de lantânio hexahidratado (La[NO₃]₃.6H₂O) produzido pela Vetec. O manganês, que foi adicionado para promover o aumento no efeito PTC, foi adicionado na forma de sulfato de manganês monohidratado (MnSO₄.H₂O) da Mallinckrodt. As proporções foram definidas de modo a se obter, ao final, pastilhas sinterizadas de composição Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃.

A caracterização estrutural foi feita por difração de raios X em um difratômetro Siemens D5005.

A caracterização elétrica das amostras foi feita em corrente contínua, com um multímetro Hewlett Packard modelo 3457-A, objetivando a obtenção de curvas de resistividade x temperatura; e em corrente alternada, através do ensaio de espectroscopia de impedância, com um impedancímetro Hewlett Packard 4192-A LF, onde a impedância é medida em função da frequência e da temperatura.

Por último, a técnica de AFM/EFM foi aplicada na observação da microestrutura e das barreiras de potencial elétrico. As imagens foram feitas com um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa, da Digital Instruments, utilizando-se uma fonte MCP 303-DI Minipa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra um difratograma da amostra, na qual é possível verificar-se que a principal fase presente foi Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ cúbico, em perfeita concordância com os resultados apresentados por Lemanov⁽¹³⁾. Os íons Sr²⁺ aparentam ter sido completamente incorporados pela rede e, por possuírem raio atômico inferior ao dos íons Ba²⁺, provocaram modificações nos parâmetros de rede, fazendo com que T_c ficasse em temperaturas abaixo da ambiente.

Tal fato pode ser ainda confirmado através da análise do gráfico apresentado na Fig. 2, que mostra a resistividade da amostra em corrente contínua já era muito elevada (2x10⁷ Ω.cm) na temperatura de 25 °C, indicando que nesta temperatura a

amostra já estava sob a influência do efeito PTC. Estes resultados ainda reafirmam a dependência da temperatura de transição da estrutura tetragonal para cúbica com a temperatura em que ocorre o efeito PTC propriamente dito.

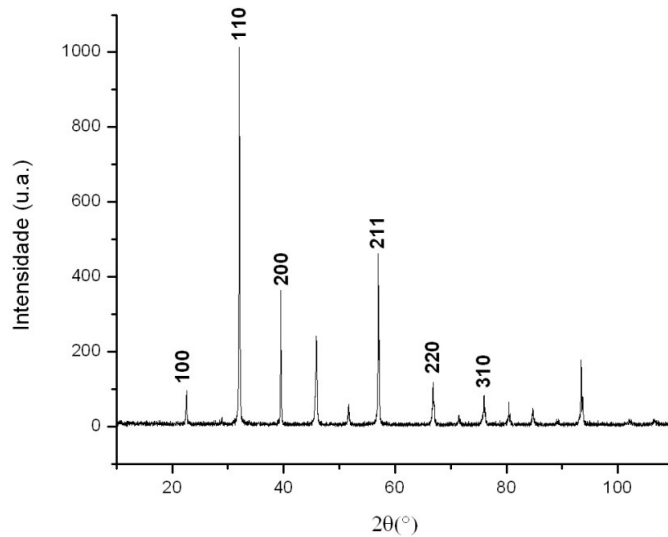


Figura 1 – Difratograma de uma pastilha sinterizada com a composição utilizada neste trabalho.

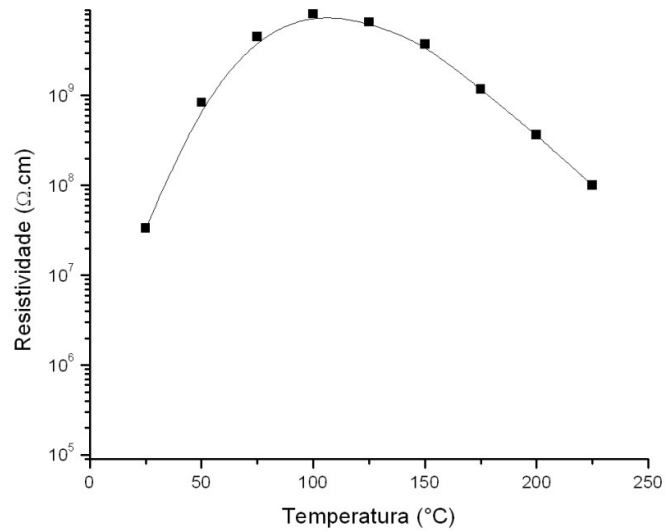


Figura 2 – Curva de resistividade em função da temperatura para a amostra analisada neste trabalho.

Os resultados de espectroscopia de impedância (Fig. 3) também indicaram uma alta resistência elétrica total à temperatura de 25°C. Através desta análise foi possível, entretanto, separar as contribuições dos contornos de grão e do interior dos grãos para a resistência total da amostra⁽¹⁴⁾. Ao analisar a ampliação da região próxima da origem dos eixos (Fig. 3), pôde-se concluir que a resistência elétrica no interior do grão foi extremamente baixa, aproximadamente de apenas 1Ω, enquanto a resistência dos contornos de grão se apresentou muito elevada, sendo esta, portanto, a única responsável pela resistência total apresentada pela amostra. Desta forma, ficou evidente que o efeito PTC foi exclusivamente resultante de fenômenos que ocorreram nas regiões dos contornos de grão.

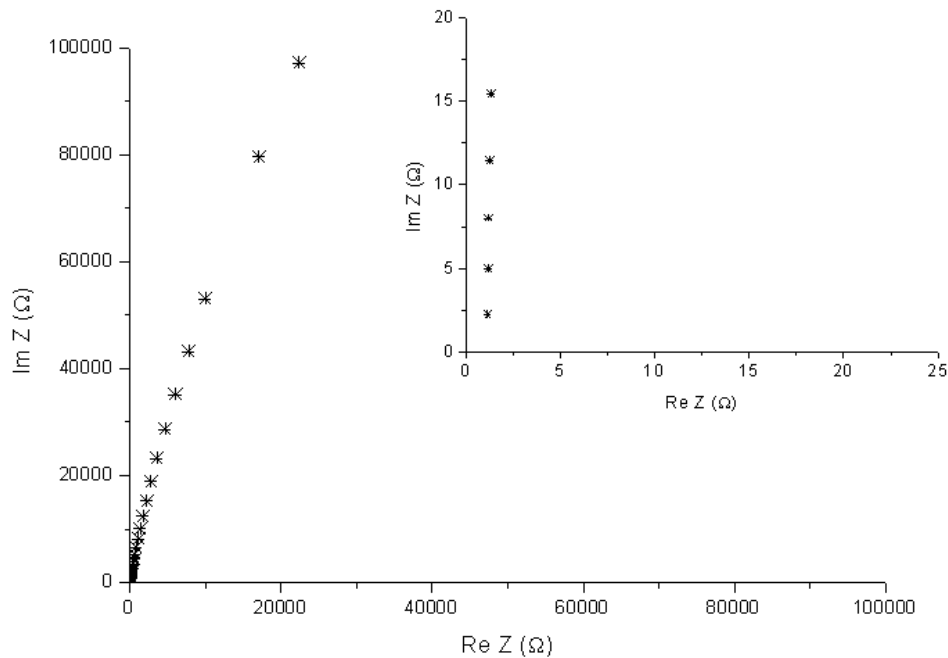


Figura 3 – Espectroscopia de impedância da amostra analisada neste trabalho.
Frequência crescente da direita para a esquerda.

Estes resultados foram confirmados através de observação direta das barreiras de potencial, através da técnica de AFM/EFM (Fig. 4). Nas imagens, verificou-se que as barreiras de potencial surgiram nas regiões de contornos de grão, do mesmo

modo que já havia sido relatado em outros trabalhos⁽¹⁵⁻¹⁷⁾, nos quais amostras de termistores PTC abaixo da sua temperatura de transição haviam sido investigadas por AFM/EFM. Porém, diferentemente dos trabalhos citados, algumas regiões de acúmulos de cargas espaciais ficaram evidentes em regiões do interior dos grãos. Uma explicação plausível para tal fenômeno pode ser a presença de contornos de grão de baixo ângulo, ou contornos de subgrão, nestas regiões. O fato de a observação ter sido feita acima da temperatura de transição pode ter sido determinante para que estas regiões pudessem ser visualizadas.

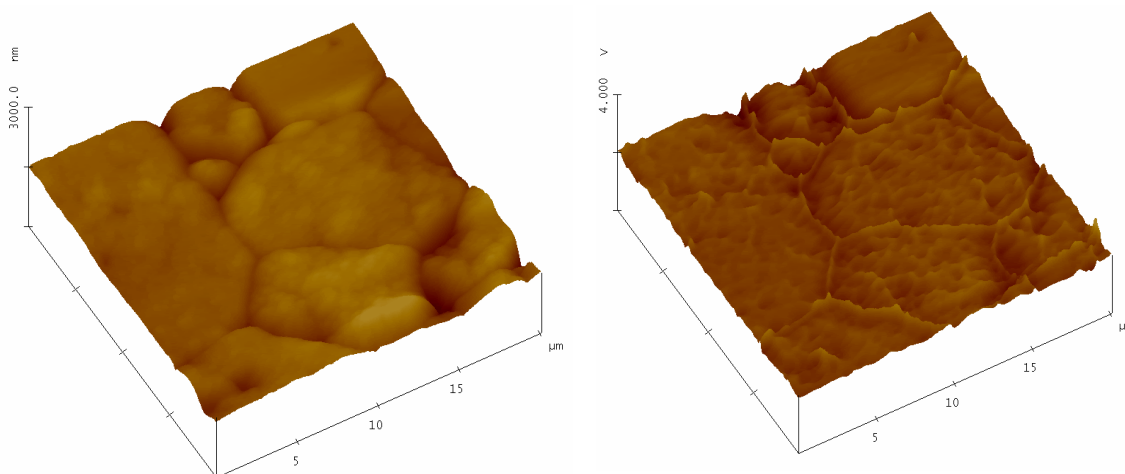


Figura 4 – Imagens da superfície da amostra. AFM à esquerda e EFM (12V) à direita.

CONCLUSÕES

Amostras de composição $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ foram obtidas. A presença dos íons Sr^{2+} fez com que a T_c e, conseqüentemente, a temperatura de início do efeito PTC, se apresentasse abaixo da temperatura ambiente. A resistência total da amostra pôde ser atribuída exclusivamente à contribuição da resistência dos contornos de grão, regiões onde estavam presentes barreiras de potencial elétrico, as quais puderam ser visualizadas diretamente através de imagens feitas por EFM.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

1. HEYWANG, W.; THOMANN, H. Positive temperature coefficient resistors. In: STEELE, B.C.H. **Electronic ceramics**. London, UK: Elsevier Science Publishers, 1991. p. 29-47.
2. HEYWANG, W. Resistivity anomaly in doped barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 47, p. 484–490, 1964.
3. HILL, D. C.; TULLER, H. L. Ceramics sensors: theory and practice. In: BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1991. p. 249-347.
4. TENNERY, V. J.; COOK, R. L. Investigation of rare-earth doped barium titanate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 44, p. 187-193, 1961.
5. NOWOTNY, J., REKAS, M. Positive temperature coefficient of resistivity for BaTiO₃-based materials. **Ceramics International**, v. 17, p. 227-241, 1990.
6. AFFLECK, L.; SEATON, J.; LEACH, C. Characterization of the R–T response of BaTiO₃ thermistors on three different length scales. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3439–3444, 2007.
7. NEMOTO, H.; ODA, I. Direct examination of electrical properties of single grain boundaries in BaTiO₃ PTC ceramics. **Advances in Ceramics**, v. 1, p. 167-188, 1981.
8. JONKER, G. H. Some aspects of semi-conducting barium titanate. **Solid State Electronics**, v. 7, p. 895-903, 1964.
9. DING, S. W. et al. Electrical properties of Y- and Mn-doped BaTiO₃-based PTC ceramics. **Ceramics International**, v. 34, p. 2007–2010, 2008.
10. LEMANOV, V. V. et al. Phase transitions and glasslike behavior in Sr_{1-x}Ba_xTiO₃. **Physical Review B**, v. 54, p. 3151-3157, 1996.
11. SEATON, J.; LEACH, C. Local property measurement in PTC thermistors. **Acta Materialia**, v. 51, p. 6027–6034, 2003.
12. BELOUS, A. G. et al. Effect of isovalent Ba-site substitutions on the properties of (Ba_{1-x-y}M_yY_x)TiO₃ (M = Ca, Sr, Pb) PTCR ceramics. **Inorganic Materials**, v. 39, p. 133–138, 2003.
13. LEMANOV, V. V. et al. Phase transitions and glasslike behavior in Sr_{1-x}Ba_xTiO₃. **Physical Review B**, v. 54, p. 3151-3157, 1996.

14. PREIS, W. et al. Bulk and grain boundary resistivities of donor-doped barium titanate ceramics. **Solid State Ionics**. v. 173, p. 69–75, 2004.

15. GHENO, S. M.; HASEGAWA, H. L.; PAULIN FILHO, P. I. Direct observation of potential barrier behavior in yttrium–barium titanate observed by electrostatic force microscopy. **Scripta Materialia**, v. 56, p. 545–548, 2007.

16. GHENO, S. M. et al. Potential barriers in PTC barium titanate observed by EFM. **Journal of Materials Science (Letters)**, v. 40, p. 4641-4643, 2005.

17. MANCINI, M. W.; PAULIN FILHO, P. I. Barreiras de potencial mapeadas por microscopia de força atômica em cerâmicas à base de BaTiO₃ dopadas com lantânio. **Cerâmica**, v. 53, p. 147-152, 2007.

OBSERVATION OF POTENTIAL BARRIERS ON BARIUM STRONTIUM TITANATE PTCR CERAMICS BY ELECTROSTATIC FORCE MICROSCOPY

ABSTRACT

A composition of PTCR ceramic based in barium titanate with isovalent replacement of part of barium by strontium using lanthanum and manganese as additives was investigated. The transition temperature, typical of these materials, was shifted below the room temperature by the presence of strontium, whose behavior was detected by tests of DC resistivity and impedance spectroscopy. The observation of potential barriers at grain boundaries was possible through the technique of electrostatic force microscopy (EFM). The results also showed the presence of space charges in regions inside grains, possibly at subgrain boundaries.

Keywords: barium strontium titanate, AFM, EFM, PTC effect.